

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 261 492
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87113082.9

51

Int. Cl. 4: **A01N 25/04** , A01N 25/30

22

Anmeldetag: 08.09.87

30

Priorität: 17.09.86 DE 3631558

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72

Erfinder: **Frisch, Gerhard, Dr.**
Westerwaldstrasse 7
D-6393 Wehrheim(DE)
Erfinder: **Albrecht, Konrad, Dr.**
Sodener Strasse 64
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

54

Neue Suspoemulsionen von Pflanzenschutz-Wirkstoffen.

57 Gegenstand der Erfindung sind Pflanzenschutzmittel mit einem oder mehreren Wirkstoffen, auf der Basis wäßrige und organische Phasen enthaltender Suspoemulsionen, wobei die organische Phase ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit einem mittleren Molgewicht von 1000 - 20000 enthält. Die Suspoemulsionen werden hohen Scherkräften ausgesetzt. Auch danach zeigen sie trotz großer Tröpfchenzahl und geringer Tröpfchengröße gleichbleibendes Viskositätsverhalten.

EP 0 261 492 A2

Neue Suspoemulsionen von Pflanzenschutz-Wirkstoffen

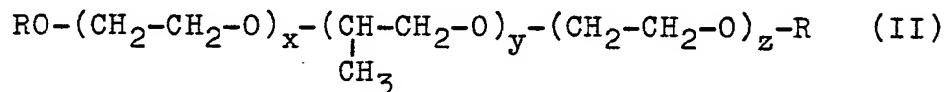
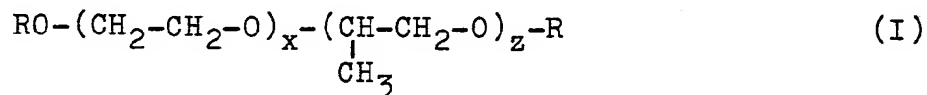
Unter Suspoemulsionen versteht man im allgemeinen Formulierungen mit mindestens drei verschiedenen Phasen, einer wäßrigen, organischen und festen Phase. Wasser kann als Trägerphase fungieren, in die ein oder mehrere Wirkstoffe als feste Phase fein dispergiert sind; als dritte Phase enthält die Suspoemulsion dann eine organische Lösungsmittelphase, worin ein oder mehrere Wirkstoffe in emulgierter Form vorliegen (EP-A 117 999, EP-A 142 485). Prinzipiell, können in der wäßrigen Phase auch noch wasserlösliche Wirkstoffe gelöst sein.

Die in EP-A 117 999 beschriebenen Formulierungen sind lagerstabil und anwendungstechnisch einwandfrei; sie können jedoch bei starker Einwirkung von hohen Scherkräften über einen längeren Zeitraum eine sehr feine Tröpfchenverteilung bekommen, die zu hohen Viskositäten der Fertigformulierung führen kann. Des weiteren gibt es bestimmte Wirkstoffkombinationen neuerer Art, die sich nur bedingt nach dem dort beschriebenen Verfahren herstellen lassen.

In EP-A 142 485 wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß in der organischen Phase Kristallbildung auftreten kann und daß die Lagerstabilität nur für 1 Monat bei höherer Temperatur gegeben ist. Daher bestand die Aufgabe, neue Suspoemulsionen mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften zu entwickeln.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Suspoemulsionen mit einem oder vor allem mehreren Wirkstoffen, deren organische Phase als Tenside Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere oder ethoxylierte Polyarylphenolverbindungen enthält, vorteilhafte Eigenschaften besitzen. Obwohl sie sehr kleine Tröpfchen enthalten, bleiben sie sehr gut fließfähig, neigen nicht zur Kristallbildung und sind lagerstabil. Außerdem können diese Suspoemulsionen auch in ULV-Form (Ultra Low Volume) ausgebracht werden (Winnacker, Küchler: Chemische Technologie, Bd. 7, Org. Techn. III, Carl Hanser Verlag München-Wien (1986) S. 322 ff.)

Gegenstand der Erfindung sind daher Pflanzenschutzmittel auf der Basis wäßrige und organische Phasen enthaltender Suspoemulsionen mit einem oder mehreren Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit einem mittleren Molgewicht von 1000 - 20000 wie beispielsweise HOE S 3510 (Hoechst AG), HOE S 1816 (Hoechst AG) und ®Rewopal PO (Rewo Chemie) oder ethoxylierte Polyarylphenolverbindungen bzw. Mono-und/oder Polyalkylphenolverbindungen, wie z. B. die ®Arkopal-bzw. ®Sapogenat-Reihe der Hoechst AG, oder Gemische derselben enthält. Als Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere lassen sich insbesondere die Polymeren der nachstehenden Formeln I und II erfindungsgemäß verwenden:



wobei in diesen Formeln x, y und z unabhängig voneinander eine Zahl von 2 bis 200 und R = H oder (C₁-C₁₀)Alkyl bedeutet (HOE S 3510 (Typ I), HOE S 1816 (Typ II)). Im Falle von R = H können die Blockpolymere auch phosphatiert sein, insbesondere monophosphatiert (HOE S 3618, Typ II). Als ethoxylierte Polyarylphenolverbindungen kommen bevorzugt tristyrylsubstituierte Phenole mit 15 - 30 Mol EO¹ wie z.B. HOE S 3474 (Hoechst AG) oder ®Soprophor BSU (Rhône Poulenc) in Betracht.

Im allgemeinen enthalten die Suspoemulsionen zwei Wirkstoffe.

Als Wirkstoffe der organischen Phase werden eingesetzt: 3,5-Dihalogen-4-hydroxybenzonitrile, ihre Ester und Salze wie Bromoxynil-octanoat und Ioxynil-octanoat; substituierte Phenoxyessig(propion)-Säuren und -Ester wie Mecoprop, 2,4-D-Ester, MCPA; (Hetero-)Aryloxy-phenoxyester wie Fluazifop, Fenoxapropethyl, Diclofop-methyl; Phosphorsäureester wie Pyrazophos; fungizide Triazole wie Propiconazol; Pyrethroide wie Deltamethrin; Anilinderivate wie Pendimethalin, Trifluralin, Alachlor, Metolachlor; Imidazolcarboxamide

¹(EO = Ethylenoxid)

wie z.B. Prochloraz, Phenylharnstoffderivate wie Monolinuron; Ethyl-[3-(2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-6-nitro-benzoyl-oxy]-acetat (RH 8301); N-[3-(1-Ethyl-1-methylpropyl)-5-isoxazolyl]-2,6-dimethoxybenzamid (EL 107); [4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridin]oxyessigsäureester, insbesondere der -Isocystylester (Fluroxypyr) oder Phenolderivate wie z.B. Dinoseb oder Dinoseb-acetat.

Als Lösungsmittel für die organische Phase kommen in Frage aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Xylol, Toluol und 1/2-Methylnaphthalin; (C₈-C₁₆)-Aromatengemische, wie die Solvesso-Reihe mit den Typen 100, 150, 200; nicht wassermischbare Ketone wie z.B. Isophoron oder substituierte Aromaten, wie z.B. halogenierte Aromaten. Diesen Lösungsmitteln können als Lösungsvermittler noch (C₁-C₁₂)-Phthalsäureester zugemischt sein; letztere können diese auch ganz ersetzen.

Als Wirkstoffe für die wäßrige Phase können Schwefel, Carbendazim, Triphenylzinnhydroxid (TPTH), Endosulfan, Triazinderivate wie z.B. Atrazin, Simazin, Cyanazin, Dithiaanthrachinone wie Dithianon, Dioximidazolidincarboxamide wie z.B. Iprodion, Pyridazinone wie z.B. Chloridazon, Butenoate wie Binapacryl oder Phenylharnstoffderivate wie z.B. Linuron, Isoproturon, Diuron oder Chlortoluron bzw. Gemische derselben verwendet werden. Diese Wirkstoffe werden als Fertigformulierungen mit den üblichen Formulierungshilfsmitteln, wie sie z.B. in EP-A 22 925, EP-A 110 174 und der deutschen Patentanmeldung P 35 38 247.3 beschrieben sind, eingesetzt.

Die wäßrige Phase kann folgende Dispergiermittel enthalten:

Sulfobernsteinsäurehalbester-Alkalisalze (hergestellt durch Umsetzen eines Polyglykolethers eines Kondensationsproduktes aus (C₈-C₁₂)-Alkylphenol und Formaldehyd mit Maleinsäureanhydrid und einem Alkalisulfit), Alkalisalze eines sulfogruppenhaltigen Kondensationsproduktes aus einem Phenol und Formaldehyd, Alkali-, Ammonium-oder Aminsalze von Alkylpolyglykoletherphosphat-Partialestern, Alkalisalze einer Ligninsulfonsäure im Gemisch mit gleichen Teilen eines quellfähigen Erdalkalisilicats, Salze von polymerisierten Alkyl-Naphthalin-Sulfonsäuren oder Salze von ethoxylierten Alkylphenolnovolaken. Ferner können zusätzlich weitere übliche Formulierungshilfsmittel, wie Netzmittel, z.B. Na-Oleoyl-N-methyltaurid, Tridecylalkoholpolyglykolether, Entschäumer auf der Basis von Tributylphosphat oder auf Siliconbasis, Frostschutzmittel, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Alumosilikate mit Blattstruktur, wie Montmorillonite oder Bentonite, Safener wie beispielsweise Harnstoff und übliche Konservierungsmittel wie Benzoesäure, Sobitansäure u.a. zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Suspoemulsionen können beispielsweise folgende Wirkstoffkombinationen enthalten:

Diclofopmethyl-Isoproturon, Deltamethrin-Endosulfan, Pyrazophos-Schwefel, Pendimethalin-Chlortoluron, Pyrazophos-Carbendazim und/oder TPTH, Prochloraz-Carbendazim, Trifluralin-Triazine (Atrazin, Simazin) und Pyrazophos-Dithianon.

Die wäßrige Phase enthält 0,1 bis 70 Gew.-% Wirkstoff, 0,5 bis 15 Gew.-% Dispergiermittel, 0,1 bis 15 Gew.-% Netzmittel, 0,1 bis 5 Gew.-% Entschäumer, 1,0 bis 15 Gew.-% Frostschutzmittel und 0,01 bis 4 Gew.-% Alumosilikate.

In der organischen Phase, die die schon zitierten Lösungsmittel einzeln oder in Mischungen enthält, liegen die Wirkstoffe in gelöster Form vor. Es sind 0,1 bis 90 Gew.-% Wirkstoff, 0,1 bis 35 Gew.-% Tensid, speziell jedoch 1,0 bis 10,0 Gew.-% und 2 bis 90 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

Das Verhältnis von wäßriger Phase zu organischer Phase kann je nach den Bedingungen in weiten Grenzen zwischen 100 : 1 und 1 : 100 variieren.

Bei Applikation als wäßrige Suspensionskonzentrate liegt das Verhältnis von wäßriger, dispergierter Phase zu organischer Phase im allgemeinen zwischen 1 : 1 und 100 : 1, vorzugsweise jedoch bei 1 : 1 bis 20 : 1. Im Falle einer ULV-Applikation beträgt das Verhältnis wäßrige Phase zu organischer Phase 1 : 1 bis 1 : 100, vorzugsweise jedoch 2 : 3 bis 1 : 20.

Hierbei ist dann die organische Phase (Öl) Trägerphase, in der die wäßrige Phase, die den (die) dort in fester Form suspendierten Wirkstoff(e) enthält, als fein verteilte Tröpfchen vorliegt.

Die wäßrigen Dispersionsformulierungen werden in der bekannten Weise durch Naßvermahlung mittels Perl-, Kugel-, Sand-oder Kolloid-bzw. Korundscheibenmühlen hergestellt.

Die Wirkstoffe und Tenside der organischen Phase werden im Lösungsmittel unter Rühren und eventuell Erwärmen und anschließendem Abkühlen gelöst.

Die wäßrige, disperse Phase und die organische, Tensid(e) und Wirkstoff(e) enthaltende Phase werden in bekannter Weise (z.B. nach EP-A 117 999) hohen Scherkräften, d.h. Scherkräften von 1 - 7000 sec⁻¹, ausgesetzt, wobei die gewünschten lagerstabilen Suspoemulsionen erhalten werden.

Die Erfindung wird durch nachstehende Beispiele erläutert.

Tabelle 1

Formulierungsbeispiele (Angaben der Bestandteile in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Isoproturon Disp.	40	40	40	67	75	54	37	91	91	72,5	40	48,5	
Linuron Disp.													31,5
Trifluralin	18	18	18				16				18		
Fluroxypyr					7,2	4				4,6			
EL 107											1,5		
RH 8301								1,4					
Pendimethalin				9			7,5						
Alachlor													31,2
Bromoxyniloctanoat						4,6							
Ioxyniloctanoat						4,2							
Dinoseb(acetat)												38,5	
Diethylphthalat		28		20				3,3	10	25			
R Solvesso 100					14,3				5			10,5	
R Solvesso 150	28		28			15	26,7	6,6	3,3		5		
Xylol													24,2
Hoe S 3510		4	4	4							2,5		4
Hoe S 1816					2,5	1		1		1		2,5	
HOE S 1816-1		2,5											
Hoe S 3474							2,5						
RSoprophor ESU									1				
Wasser ad 100													

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Formulierungsbeispiele (Angaben der Bestandteile in Gew.-%)

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Limuron Disp.	31,5	31,5	31,5	31,5	39,5							
Schwefel Disp.						70	70	80				
Carbendazim Disp.									33			
Endosulfan Disp.										30		
TPTH Disp.											40	50
Pyrazophos					4	4	4		15		10	
Deltamethrin								2		3		4
Monolinuron					15,6							
Alachlor	31,2	31,2	31,2									
Metolachlor				31,2								
Diethylphthalat					12	12	12			12		
1/2 Methylinaphthalin									30		22	12
Xylol	24,2	24,2	24,2	24,2	5			4				
Isophoron					26,4							
Hoe S 3510					5,7		2		5		4,5	3,7
Hoe S 1816	4											
HOE S 1816-1		4								4		
Hoe S 3474			4			2						
RSoprophor BSU				4				2				
Wasser ad 100												

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Formulierungsbeispiele (Angaben der Bestandteile in Gew.-%)

	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Isoproturon Disp.	30												
Linuron Disp.	31,6	30	30,5	30,5									
Carbendazim Disp.					35	50	45	35	10				
TPTH Disp.									30	10			
Dithianon Disp.													30
Pyrazophos								25					
Prochloraz									30				
Monolinuron					5								
Alachlor	30												
Metolachlor				30									
Diethylphthalat	60	27	60	27	50				60				
1/2 Methylnaphthalin													63
R Solvesso 200						63		35					
Xylol							46	50	55			85	
HOE S 3510	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Hoe S 1816						2	2	2	2				
HOE S 3618												5	
Wasser ad 100													

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Formulierungsbeispiele (Angaben der Bestandteile in Gew.-%)

	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
Isoproturon Disp.				40	40	40	40	40	40				
Chlortoluron Disp.												30	
Schwefel Disp.	30	30	30										
Endosulfan Disp.										30	30		
Atrazin Disp.													30
Dithianon	30												
Pyrazophos	14	5											
Deltamethrin											1		
Diclofop-methyl									10				
Trifluralin			18	18	18	10	10	15					
Pendimethalin						18	8						
Diethylphthalat	60	55								60	60	60	60
1/2 Methylnaphtalin	50												
R Solvesso 150			33	33	33	33	33	35					
Xylol									45				
HOE S 3510		5	5	2,5	5	2,5	5	5		5	5	5	5
Hoe S 1816	2							5					
Wasser ad 100													

Tabelle 2 (Vergleichsbeispiele)

Isoproterenon: Trifluralin = 200 : 200 g/l

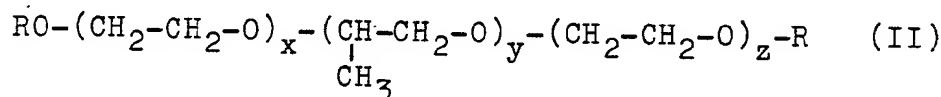
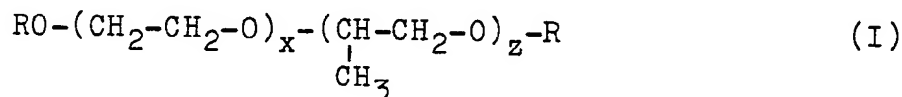
	Viskosität [mPa.s]		Tröpfchengrößendurchmesser [µm]		Rezeptur
	112 [U/min]	13 [U/min]	50 %	75 %	90 %
I	315	732	12,5	17,5	20,0
	348	835	5,0	9,0	27,0
	343	860	3,4	8,0	16,0
	287	570	2,2	4,0	7,0
	311	680	2,0	3,5	8,5
II	660	1702	5,3	6,6	7,6
	648	1686	3,8	4,0	5,5
	660	1586	2,9	3,7	4,8
	592	1442	2,65	2,95	3,6
	653	1570	1,95	2,2	2,6
	641	1678	1,55	1,95	3,0
III	247	702	5,5	14,0	85,0
	249	737	3,05	4,7	9,0
	239	665	2,5	3,7	7,8
	233	634	2,0	2,6	3,6
IV	434	1058	13,5	15,7	18,5
	494	1152	2,95	3,6	4,4
	533	1326	1,85	2,05	2,2
	549	1431	1,35	1,65	1,85
	621	1669	1	1,55	1,75
	668	1814	1	1,35	1,65

Wie Tabelle 2 zeigt, besitzen die erfindungsgemäßen Suspoemulsionen trotz großer Tröpfchenzahl und geringer Tröpfchengröße gleichbleibendes Viskositätsverhalten, im Gegensatz zu den bekannten Suspoemulsionen gemäß EP-A 117 999.

Ansprüche

1. Pflanzenschutzmittel auf der Basis wäßrige und organische Phasen enthaltender Suspoemulsionen mit einem oder mehreren Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit einem mittleren Molgewicht von 1000 - 20000, der ethoxylierten Polyarylphenolverbindungen, der Polyalkylphenolverbindungen oder Gemische derselben enthält.

2. Pflanzenschutzmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase als Tenside Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere der Formeln I oder II



wobei jeweils x, y und z unabhängig voneinander eine Zahl von 2 - 200 und R = H oder (C₁-C₁₀)Alkyl bedeuten, oder ethoxylierte Tristarylphenolderivate mit 15 - 30 Mol EO enthält.

3. Pflanzenschutzmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Tensid eine Verbindung der Formel II von Anspruch 2 erhalten, worin x und z die gleiche Bedeutung haben.

4. Pflanzenschutzmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Phenylharnstoffderivate, der Triazinderivate, der Dithiaanthrachinone, der Dioximidazolidincarboxamide, der Pyridazinone, der Butenoate, Schwefel, Carbendazim, Triphenylzinnhydroxid oder Endosulfan und/oder die organische Phase einen oder mehrere in organischen Lösungsmitteln lösliche Wirkstoffe aus der Gruppe der Phenylharnstoffderivate, der Anilinderivate, der Phosphorsäureester, der (Hetero-)Aryloxyphenoxyester, der substituierten Phenoxyessig(propion)-säuren oder -ester, der fungiziden Triazole, der Pyrethroide, der Imidazolcarboxamide, der 3,5-Dihalogen-4-hydroxybenzonitrile, der Phenolderivate, Ethyl-[3-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-6-nitrobenzoyl-oxy]-acetat, N-[3-(1-Ethyl-1-methylpropyl)-5-isoxazolyl]-2,6-dimethoxybenzamidssäureester, [4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridin]oxyessigsäureester enthält.

5. Pflanzenschutzmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe Linuron, Isoproturon, Diuron, Chlortoluron, Atrazin, Simazin, Cyanazin, Dithianon, Iprodion, Chloridazon oder Binapacryl und/oder die organische Phase einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe Monolinuron, Trifluralin, Pendimethalin, Alachlor, Metolachlor, Pyrazophos, Fluazifop, Fenoxapropethyl, Diclofopmethyl, 2,4-D-Ester, MCPA-Ester, Propiconazol, Deltamethrin, Prochloraz, Bromoxyniloctanoat, Ioxyniloctanoat, Dinoseb oder Dinoseb-acetat enthält.

6. Pflanzenschutzmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase 0,1 bis 70 Gew.-% Wirkstoff und die organische Phase 0,1 bis 90 Gew.-% Wirkstoff enthält.

7. Pflanzenschutzmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase 0,1 bis 35 Gew.-% Tensid enthält.

8. Pflanzenschutzmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase 2 bis 90 Gew.-% Lösungsmittel enthält.